

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327495  
 (43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.CI.

C30B 29/38

(21)Application number : 11-136415

(22)Date of filing : 17.05.1999

(71)Applicant :

JAPAN SCIENCE &amp; TECHNOLOGY CORP

(72)Inventor :

SASAKI TAKATOMO

MORI YUSUKE

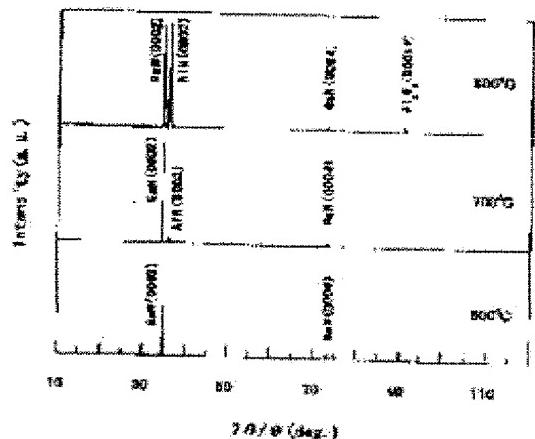
YAMANE HISANORI

## (54) METHOD FOR GROWING GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To control the generation of nuclei and to synthesize a high-quality large bulky gallium nitride single crystal at relatively low temperature and low pressure.

**SOLUTION:** A substrate with a thin gallium nitride (GaN) film or a thin aluminum nitride (AlN) film deposited on the surface and starting materials of nitrogen and gallium are heated to generate nuclei on only the surface of the substrate and the objective bulky gallium nitride single crystal is grown. A sapphire substrate, a GaAs substrate, a GaP substrate or a silicon substrate is preferably used as the substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

- [Claim 1] The training approach of the gallium nitride single crystal characterized by heating the substrate which made the gallium nitride (GaN) thin film or the aluminium nitride (AlN) thin film deposit on a front face, and a nitrogen raw material and a gallium raw material, carrying out karyogenesis only on a substrate front face, and raising a bulk-like gallium nitride single crystal.
- [Claim 2] The training approach of the gallium nitride single crystal of claim 1 using silicon on sapphire, a GaAs substrate, a GaP substrate, or a silicon substrate as a substrate.
- [Claim 3] The training approach of the gallium nitride single crystal of claims 1 or 2 using the substrate which made the GaN thin film or the AlN thin film deposit on a front face by the laser ablation method.
- [Claim 4] The training approach of claim 1 using a sodium azide (NaN<sub>3</sub>) as a nitrogen raw material thru/or one gallium nitride single crystal of 3.
- [Claim 5] The training approach of claim 1 using a simple substance gallium metal as a gallium raw material thru/or one gallium nitride single crystal of 4.
- [Claim 6] The training approach of claim 1 heated above 600 degrees C thru/or one gallium nitride single crystal of 5.
- 

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] Invention of this application relates to the training approach of a gallium nitride single crystal. In more detail, invention of this application is low-temperature low voltage comparatively, and relates to the new approach the gallium nitride single crystal of the shape of quality bulk is raisable.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] It is observed as an ingredient of a gallium nitride blue light emitting device. And what depends gallium nitride on the heteroepitaxial growth using silicon on sapphire as a thin film by epitaxial growth is known. However, the lattice constant difference (13.8%) of a substrate and a thin film, a coefficient-of-thermal-expansion difference (25.5%), and the difference in \*\*\*\* serve as a neck, and there is a problem that it is difficult to acquire sufficient crystallinity from adjustment with a substrate being bad in the gallium nitride as such a thin film.

[0003] In consideration of such a trouble, the approach of producing the device by homoepitaxial growth is examined on the gallium nitride single crystal substrate, and implementation of the bulk-like gallium nitride single crystal used as the substrate has been an important technical problem. However, since the equilibrium vapor pressure of nitrogen [ in / in the nitride crystal of the shape of bulk, such as GaN and AlN, / the melting point ] was 10,000 or more atmospheric pressures, in melt growth of GaN, 1200 degrees C and 8000 atmospheric pressures were needed, it needed the elevated temperature and high pressure beyond it in AlN, and training of such a bulk-like single crystal was very difficult equilibrium vapor pressure.

[0004] On the other hand, if Na is used for a catalyst, the thing comparatively compoundable [ the bulk-like gallium nitride single crystal of high quality ] with low temperature and low voltage of 800 degree C and 100 atmospheric pressure is very recently found out. Although the synthetic approach of this bulk-like gallium nitride single crystal attracts attention, it has become clear [ that many troubles are still left behind ]. In the crystal growth by natural karyogenesis, since it cannot perform karyogenesis control, I hear that a nucleus will occur so much and there is. Therefore, the compounded gallium nitride single crystal had the trouble of being obtained only as a very small crystal.

[0005] Then, invention of this application is made in view of the situation as above, enables control of karyogenesis, is low temperature and low voltage comparatively, and makes it the technical problem to offer the new approach of compounding the quality gallium nitride single crystal of the shape of big bulk.

#### [0006]

[Means for Solving the Problem] As what solves the above-mentioned technical problem, invention of this application heats the substrate which made the gallium nitride (GaN) thin film or the aluminum nitride (AlN) thin film deposit on a front face, and a nitrogen raw material and a gallium raw material to the 1st, and provides it with the training approach of the gallium nitride single crystal characterized by carrying out karyogenesis only on a substrate front face, and raising a bulk-like gallium nitride single crystal.

[0007] This invention as a substrate the approach of using silicon on sapphire, a GaAs substrate, a GaP substrate, or a silicon substrate for the 2nd furthermore, to the 3rd By the laser ablation method, the approach using the substrate which made the GaN thin film or the AlN thin film deposit on a front face to the 4th The approach of heating the approach of using a simple substance gallium metal for the 5th for the approach using a sodium azide (NaN<sub>3</sub>) as a nitrogen raw material as a gallium raw material, above 600 degrees C to the 6th is also offered.

[0008] Invention of this application as above is completed based on the new knowledge as the follows found out by artificers. That is, when the substrate which made the GaN thin film or the AlN thin film deposit on a front face a little is introduced, even if a bulk-like gallium nitride single crystal introduces only a substrate, without not carrying out karyogenesis but on the other hand making a thin film deposit only on the front face, it is not generating the nucleus of gallium nitride on these substrates.

[0009] Therefore, in the natural nucleus evolution method using the conventional Na catalyst, control of the karyogenesis location of impossible gallium nitride becomes possible, and is made possible by invention of this application in offer of the bulk-like gallium nitride single crystal of high quality by the large area.

#### [0010]

[Embodiment of the Invention] Although invention of this application has the description as above-mentioned, it explains the gestalt of that operation below. First, in the training approach of the gallium nitride single crystal this invention, use of the substrate which made the thin film of gallium nitride (GaN) or aluminium nitride (AlN) deposit on a front face is indispensable. The membrane formation deposition of GaN in this case and the thin film of AlN may be carried out by CVD, Laser CVD, laser ablation, reactive sputtering, reactant ion plating, the cluster ion forming-membranes method, various kinds of other gaseous-phase methods, or the other approaches that are made possible. For example, more specifically in this invention, for example, the laser ablation method can be suitably used as the deposition approach of a GaN thin film or an AlN thin film.

[0011] As a substrate, various kinds of substrates, such as silicon on sapphire, a GaAs substrate, an AaAlAs substrate, a GaP substrate, an InP substrate, and a silicon substrate, can be used. There is especially no limitation about the thickness of the thin film of GaN/AlN. However, since this thin film has played in catalyst the role which makes the nucleus of bulk-like GaN single crystal growth generate alternatively, fundamentally, that thickness may be [ which plays such a role ] thin [ all ]. Of course, what is necessary is just to define the flat-surface magnitude by the viewpoint that the magnitude of a bulk single crystal is influenced with the magnitude of a substrate.

[0012] The nitrogen raw materials and gallium raw materials of an approach of this invention which are used with the substrate as above are easy to be various kinds of things as solid matter, tend to generate nitrogen and a gallium to training reaction time, and should not just check generation of GaN. Consideration of that it is known that Na (sodium) shows a catalyst-operation illustrates compounds,

such as azide of Na, an azine, and hydrazide, as the nitrogen-containing compound of Na, and a suitable thing especially. You may be the nitrogen-containing compound of an element which does not make a compound etc. generate among Ga(s), such as other alkali metal and alkaline earth metal.

[0013] It is easy to be the thing of the various kinds [ raw material / gallium ] of a simple substance metal, an alloy, and a compound. It is one of the suitable things also from after handling [ the simple substance metal of a gallium ] especially. A pyrogenetic reaction is the thermal resistance of a stainless steel container etc., and can be performed within a pressure-resistant and nonresponsive container. In this invention, a gallium nitride single crystal carries out karyogenesis also at the comparison-low temperature of 600 degrees C. This temperature is temperature in which karyogenesis is almost impossible in the conventional natural nucleus evolution method.

[0014] An example is shown below and this invention is explained further in detail.

[0015]

[Example] an example 1 -- using the manufacture approach of this invention, the class of substrate was changed and bulk-like gallium nitride single crystal growth was performed. First, the sodium azide (NaN<sub>3</sub>) and simple substance gallium metal which are a start raw material were enclosed with the stainless steel tube, and were heated to about 800 degrees C. Ga and NaN<sub>3</sub> Gamma=Na/(Na+Ga) defined the weighing capacity ratio.

[0016] In order to perform training as which the effectiveness of seed crystal is regarded as visually as possible, the small substrate (about 25mm<sup>2</sup>) of a lattice constant difference with GaN was added to the start raw material, it enclosed in the tube (the bore of 12mm, die length of 10cm), and training was tried. As a substrate, the AlN thin film silicon on sapphire which made the AlN thin film deposit on silicon on sapphire, and the substrate on which the thin film which is the conventional technique is not made to deposit, i.e., a SiC substrate, Si substrate and silicon on sapphire were also used. Each substrate side was made into the AlN thin film (0001) side (on silicon on sapphire), Si substrate (111) side of the conventional technique, the silicon-on-sapphire (0001) side, and the SiC substrate (0001) side. The lattice constant difference of GaN and each substrate is as being shown in Table 1, and the lattice constant of this invention is very small.

[0017]

[Table 1]

基板	格子定数差 (%)	熱膨脹係数差 (× 10 <sup>-8</sup> )
AlN基板 (発明)	2.4	0.05
Si基板 (従来)	20.1	2.0
サファイア基板 (従来)	13.8	1.9
SiC基板 (従来)	3.4	1.4

[0018] It considered as pressure 100 atmospheric pressure, gammaNa=0.4, and temperature holding-time 24 hours, and raised by low-temperature--izing the highest attainment temperature with 800 degrees C to 700 degrees C, 600 degrees C, and 500 degrees C. Consequently, gallium nitride single crystal growth took place above 600 degrees C only on GaN and the AlN thin film of this invention with the smallest lattice constant difference. However, gallium nitride single crystal growth did not take place on Si substrate of the conventional technique, silicon on sapphire, and a SiC substrate.

[0019] The SEM photograph and optical microscope photograph of a GaN crystal on an AlN thin film (silicon on sapphire) were shown as drawing 1. Grain size is small as are shown also in the optical microscope photograph, and a hexagon-like grain has arranged and temperature becomes low. The X diffraction measurement result of a gallium nitride single crystal was as having been shown in drawing 2. The diffraction peak from a GaN (0002) side was acquired above 600 degrees C, and this drawing 2 showed carrying out C shaft orientation of the gallium nitride single crystal on an AlN thin film.

[0020] Moreover, in order to evaluate the crystallinity of the gallium nitride single crystal of this invention, X-ray rocking curve measurement and cathode luminescence measurement were performed. The result of the X-ray rocking curve measurement was as having been shown in drawing 3 (a) and (b). This drawing 3 shows that crystallinity and a stacking tendency are getting worse, so that temperature becomes low. Furthermore, the result of cathode luminescence measurement is as having been shown in drawing 4, and it turns out that near [ a band edge ] luminescence of about 3.4 (eV) is observed, and half-value width is large, so that temperature is low.

[0021] From the above example, by introducing a substrate shows that nitrogen gallium single crystal growth takes place on an AlN thin film at 600 degrees C of low temperature from natural nuclear growth.

The gallium nitride single crystal by natural nuclear growth was raised without inserting the example substrate of a comparison. If it removed inserting a substrate, they were the same conditions as an example 1. That is, it is NaN<sub>3</sub> so that the highest attainment temperature may be made into 800 degrees C and the pressure in a tube may become 100 atmospheric pressures using a stainless steel tube with a bore [ of 7mm ], and a die length of 10cm. When weighing capacity was carried out and having been raised in gammaNa=0.25-0.64, the gallium nitride single crystal was obtained by gammaNa=0.4-0.47.

[0022] However, much crystals were made, and size is the greatest thing and was able to do only the about 0.5mm very small thing. When one of the crystals was observed, it had become a plate-like crystal. Next, the X diffraction over a monotonous field, the rocking curve, and cathode luminescence of a crystal were measured about the gallium nitride single crystal generated with the conventional technique. The crystal X diffraction measurement result was as having been shown in drawing 5 (A) and (B), and the diffraction peak corresponding to a field (0002) was observed, and it turned out that a monotonous field is a field (0002). Furthermore, when the rocking curve to this field was measured, the value of half-value-width 77 seconds was acquired. Moreover, near [ a band edge ] luminescence which has a peak in about 3.4 (eV) like drawing 6 at a room temperature was observed as a result of cathode luminescence measurement.

[0023]

[Effect of the Invention] As explained in detail above, by this invention, control of karyogenesis is enabled and a big low temperature and bulk-like gallium nitride single crystal quality at low voltage can be raised comparatively.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The SEM photograph and optical microscope photograph as an example of this invention are shown.

[Drawing 2] It is the example of this invention and is as a result of [ of the crystal of this invention ] an X diffraction.

[Drawing 3] (a) and (b) are the examples of this invention, and are as a result of [ of the crystal of this invention ] X-ray rocking curve measurement.

[Drawing 4] It is the example of this invention and is as a result of [ of the crystal of this invention ] cathode luminescence measurement.

[Drawing 5] It is as a result of [ of the crystal obtained by the conventional approach ] X-ray rocking curve measurement.

[Drawing 6] It is as a result of [ of the crystal obtained by the conventional approach ] cathode luminescence measurement.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327495

(P2000-327495A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 30 B 29/38

識別記号

F I  
C 30 B 29/38

テ-マコ-ト(参考)  
D 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-136415

(22) 出願日 平成11年5月17日 (1999.5.17)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年11月17日 社  
団法人応用物理学会応用電子物性分科会発行の「応用電  
子物性分科会誌 第4巻 第5号 (1998)」に発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 佐々木 孝友

大阪府吹田市山田西2-8

(72) 発明者 森 勇介

大阪府交野市私市8-16-9

(72) 発明者 山根 久典

宮城県仙台市宮城野区安養寺2丁目10番12  
-405号

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

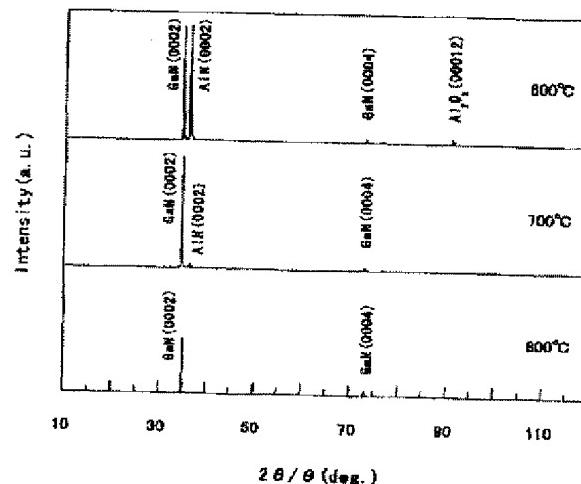
F ターム(参考) 4Q077 AA02 AA03 BE43 BE46 DA03  
EC01 ED06

(54) 【発明の名称】窒化ガリウム単結晶の育成方法

(57) 【要約】

【課題】核発生制御を可能とし、比較的低温・低圧で、高品質で大きなバルク状窒化ガリウム単結晶を合成する。

【解決手段】窒化ガリウム(GaN)薄膜または窒化アルミニウム(AlN)薄膜を表面に堆積させた基板、窒素原料、および、ガリウム原料を加熱して、バルク状窒化ガリウム単結晶を基板表面上にのみ核発生させて育成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化ガリウム(GaN)薄膜または窒化アルミニウム(A1N)薄膜を表面に堆積させた基板と、窒素原料およびガリウム原料とを加熱して、基板表面上にのみ核発生させてバルク状窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする窒化ガリウム単結晶の育成方法。

【請求項2】 基板として、サファイア基板、GaN基板、GaP基板またはシリコン基板を用いる請求項1の窒化ガリウム単結晶の育成方法。

【請求項3】 レーザーアブレーション法により、GaN薄膜またはA1N薄膜を表面に堆積させた基板を用いる請求項1または2の窒化ガリウム単結晶の育成方法。

【請求項4】 窒素原料として、アジ化ナトリウム(NaN<sub>x</sub>)を用いる請求項1ないし3のいずれかの窒化ガリウム単結晶の育成方法。

【請求項5】 ガリウム原料として、単体ガリウム金属を用いる請求項1ないし4のいずれかの窒化ガリウム単結晶の育成方法。

【請求項6】 600°C以上で加熱する請求項1ないし5のいずれかの窒化ガリウム単結晶の育成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、窒化ガリウム単結晶の育成方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、比較的低温低圧で、高品質なバルク状の窒化ガリウム単結晶を育成することのできる新しい方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】窒化ガリウム青色発光素子の材料として注目されている。そして、窒化ガリウムは、エビタキシャル成長による薄膜として、例えば、サファイア基板を用いたヘテロエビタキシャル成長によるものが知られている。しかしながら、このような薄膜としての窒化ガリウムには、基板と薄膜との格子定数差(13.8%)、熱膨張係数差(25.5%)、および、壁面の違いがネックとなり、基板との整合性が悪いことから、充分な結晶性を得ることが難しいという問題がある。

【0003】このような問題点を考慮して、窒化ガリウム単結晶基板上にホモエビタキシャル成長によるデバイスを作製する方法が検討されており、その基板となるバルク状窒化ガリウム単結晶の実現が重要な課題となっている。しかしながら、GaN、A1Nなどのバルク状の窒化物結晶は、融点における窒素の平衡蒸気圧が1万気圧以上あるため、GaNの融液成長では1200°C、8000気圧、A1Nではそれ以上の高温・高圧を必要とし、このようなバルク状単結晶の育成は極めて困難であった。

【0004】一方、ごく最近になって、Naを触媒に用

いると800°C・100気圧という比較的低温・低圧で高品質のバルク状窒化ガリウム単結晶を合成できることが見出されている。このバルク状窒化ガリウム単結晶の合成方法は注目されるものであるが、まだ多くの問題点が残されていることが明らかとなってきた。それは、自然核発生による結晶成長では核発生制御ができないため、多量に核が発生してしまうということである。したがって、合成された窒化ガリウム単結晶は、非常に小さい結晶としてしか得られないという問題点があった。

10 【0005】そこでこの出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、核発生の制御を可能とし、比較的低温・低圧で、高品質な、大きなバルク状の窒化ガリウム単結晶を合成する新しい方法を提供することを課題としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、窒化ガリウム(GaN)薄膜または窒化アルミニウム(A1N)薄膜を表面に堆積させた基板と、窒素原料およびガリウム原料とを加熱して、基板表面上にのみ核発生させてバルク状窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする窒化ガリウム単結晶の育成方法を提供する。

20 【0007】さらに、この発明は、第2には、基板として、サファイア基板やGaN基板、GaP基板またはシリコン基板を用いる方法を、第3には、レーザーアブレーション法により、GaN薄膜またはA1N薄膜を表面に堆積させた基板を用いる方法を、第4には、窒素原料として、アジ化ナトリウム(NaN<sub>x</sub>)を用いる方法を、第5には、ガリウム原料として、単体ガリウム金属を用いる方法を、第6には、600°C以上で加熱する方法をも提供する。

【0008】以上のとおりのこの出願の発明は、発明者らにより見いだされた次のとおりの新しい知見に基づいて完成されている。すなわち、GaN薄膜またはA1N薄膜を表面に若干堆積させた基板を導入すると、バルク状窒化ガリウム単結晶はその表面上にしか核発生せず、一方、薄膜を堆積せずに基板のみを導入しても、それら基板上には窒化ガリウムの核は発生しないことである。

30 【0009】したがって、従来のNaN触媒を用いた自然核発生法では不可能であった窒化ガリウムの核発生位置の制御がこの出願の発明によって可能となり、大面積で高品質のバルク状窒化ガリウム単結晶の提供を可能とされる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。まず、この発明の窒化ガリウム単結晶の育成方法においては、窒化ガリウム(GaN)または窒化アルミニウム(A1N)の薄膜を表面に堆積させた基

板の使用が欠かせない。この場合のGaN、AlNの薄膜は、CVD、レーザーCVD、レーザープレーリング、反応性スパッタリング、反応性イオンプレーティング、クラスターイオン成膜法、その他の各種の気相法、あるいは可能とされるその他の方法によって成膜堆積されたものであってよい。たとえばより具体的には、この発明においては、GaN薄膜またはAlN薄膜の堆積方法として、例えば、レーザープレーリング法を好適に用いることができる。

【0011】基板として、サファイア基板やGaN基板、AlAlAs基板、GaP基板、InP基板、シリコン基板などの各種の基板を用いることができる。GaN、AlNの薄膜の厚さについては特に限定はない。ただ、この薄膜は、バルク状GaN単結晶成長の核を選択的に生成させる役割を触媒的に果たしていることから、その厚みは、基本的には、このような役割を果たす限りの薄いものであってよい。もちろん、その平面大きさは、基板の大きさとともに、バルク単結晶の大きさを左右するとの観点により定めればよい。

【0012】以上のとおりの基板とともに用いるこの発明の方法の窒素原料およびガリウム原料は、固体物質として各種のものでよく、育成反応時に、窒素およびガリウムを生成しやすく、GaNの生成を阻害することのないものであればよい。Na(ナトリウム)が触媒的作用を示すことが知られていることを考慮すると、Naの含窒素化合物、特に、Naのアジド、アジン、ヒドラジド、等の化合物が好適なものとして例示される。その他のアルカリ金属やアルカリ土類金属等のGaNとの間で化合物等を生成させることのない元素の含窒素化合物であってもよい。

【0013】ガリウム原料についても、単体金属、合金、化合物の各種のものでよい。なかでもガリウムの单\*

基板	格子定数差 (%)	熱膨張係数差 ( $\times 10^{-6}$ )
AlN基板 (発明)	2.4	0.05
Si基板 (従来)	20.1	2.0
サファイア基板 (従来)	13.8	1.9
SiC基板 (従来)	3.4	1.4

【0018】圧力100気圧、 $\gamma Na = 0.4$ 、温度保持時間24時間とし、最高到達温度を800°Cから、700°C、600°C、500°Cと低温化して育成を行った。その結果、600°C以上で、GaNとともに格子定数差の小さい、本発明のAlN薄膜上にのみ窒化ガリウム単結晶成長が起こった。しかしながら、従来技術のSi基板、サファイア基板、および、SiC基板上には窒化ガリウム単結晶成長は起こらなかった。

【0019】AlN薄膜(サファイア基板)上のGaN結晶のSEM写真と光学顕微鏡写真を図1として示した。光学顕微鏡写真にも示されているように、六角形状のグレインが配列しており、温度が低くなるにつれてグ

\* 体金属が取扱いの上からも好適なもの一つである。加熱反応は、ステンレス容器等の耐熱性で、耐圧性、そして非反応性の容器内で行うことができる。この発明においては、600°Cという比較的低温でも、窒化ガリウム単結晶が核発生する。この温度は、従来の自然核発生法では核発生がほとんど不可能な温度である。

【0014】以下実施例を示し、さらにこの発明について詳しく説明する。

#### 【0015】

##### 10 【実施例】実施例1

この発明の製造方法を用いて、基板の種類を変えて、バルク状窒化ガリウム単結晶育成を行った。まずははじめに、出発原料であるアジ化ナトリウム(Na<sub>3</sub>N)と単体ガリウム金属をステンレスチューブに封入し、800°C程度まで加熱した。GaNとNa<sub>3</sub>Nの秤量比は $\gamma = Na / (Na + Ga)$ で定義した。

【0016】できるだけ視覚的に種結晶の効果が見られる育成を行うために、GaNとの格子定数差の小さい基板(約2.5mm<sup>2</sup>)を出発原料に加えて、チューブ(内径1.2mm、長さ10cm)内に封入して育成を試みた。基板としては、サファイア基板上にAlN薄膜を堆積させたAlN薄膜サファイア基板と、従来技術である薄膜を堆積させない基板、すなわち、SiC基板、Si基板およびサファイア基板をも用いた。各基板面は、AlN薄膜(0001)面(サファイア基板上)、従来技術のSi基板(111)面、サファイア基板(0001)面、およびSiC基板(0001)面とした。GaNと各基板との格子定数差は表1に示すとおりであり、本発明の格子定数は、非常に小さい。

##### 20 【0017】

##### 【表1】

レインサイズが小さくなっている。窒化ガリウム単結晶のX線回折測定結果は図2に示した通りであった。この図2より、600°C以上でGaN(0002)面からの回折ピークが得られ、AlN薄膜上の窒化ガリウム単結晶はC軸配向していることが分かった。

【0020】また、この発明の窒化ガリウム単結晶の結晶性を評価するために、X線ロッキングカーブ測定とカソードルミネッセンス測定を行った。そのX線ロッキングカーブ測定の結果は図3(a)(b)に示した通りであった。この図3から温度が低くなる程、結晶性や配向性が悪くなっていることがわかる。さらにカソードルミネッセンス測定の結果は図4に示した通りであり、約

3.4(eV)のバンド端付近発光を観測し、温度が低い程半値幅が大きくなっていることがわかる。

【0021】以上の実施例より、基板を導入することによって、自然核成長より低温の600°CでAlN薄膜上に窒素ガリウム単結晶成長が起こることがわかる。

#### 比較例

基板を挿入することなく、自然核成長による窒化ガリウム単結晶の育成を行った。基板を挿入することを除いては、実施例1と同様の条件であった。すなわち、内径7mm、長さ10cmのステンレスチューブを用いて、最高到達温度を800°Cとし、チューブ内の圧力が100気圧となるようにNaN<sub>x</sub>を秤量して $\gamma$ Na=0.25~0.64の範囲で育成を行ったところ、 $\gamma$ Na=0.4~0.47で窒化ガリウム単結晶が得られた。

【0022】しかしながら、結晶は多数できてしまい、サイズは最大のもので0.5mm程度の非常に小さいものしかできなかつた。結晶の一つに注目すると平板状の結晶になっていた。次に、従来技術で生成された窒化ガリウム単結晶について、結晶の平板な面に対するX線回折、ロッキングカーブ、および、カソードルミネッセンスを測定した。その結晶X線回折測定結果は、図5

(A) (B) に示した通りであり、(0002)面に対応する回折ピークが観察され、平板な面が(0002)面であることがわかつた。さらに、この面に対するロッキ

\* キングカーブを測定したところ半値幅77秒という値が得られた。また、カソードルミネッセンス測定の結果、室温で図6のような約3.4(eV)にピークをもつバンド端付近発光を観測した。

#### 【0023】

【発明の効果】以上詳しく述べたように、この発明により、核発生の制御を可能とし、比較的低温・低圧で、高品質な大きなバルク状窒化ガリウム単結晶を育成することができる。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例としてのSEM写真と光学顕微鏡写真を示したものである。

【図2】この発明の実施例であつて、この発明の結晶のX線回折結果である。

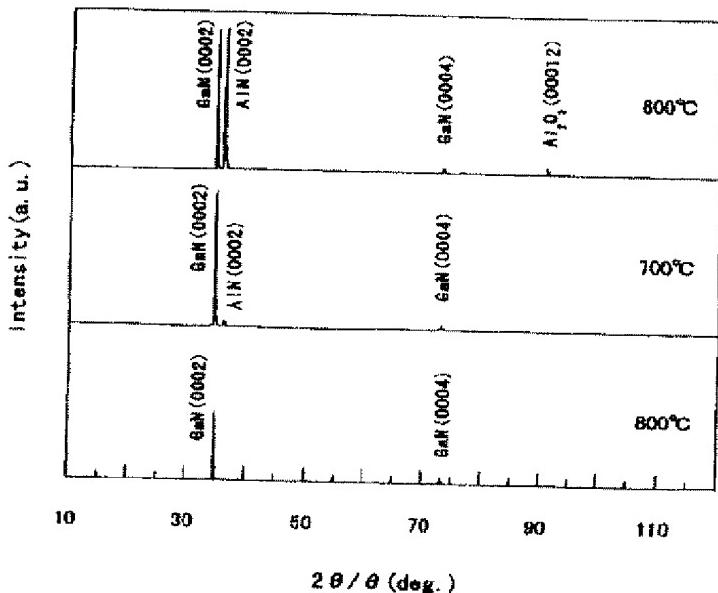
【図3】(a) (b) は、この発明の実施例であつて、この発明の結晶のX線ロッキングカーブ測定結果である。

【図4】この発明の実施例であつて、この発明の結晶のカソードルミネッセンス測定結果である。

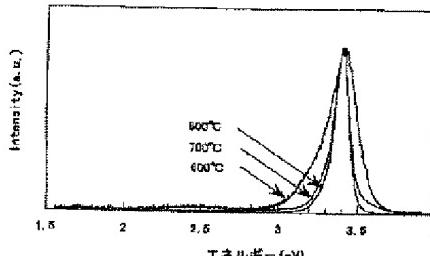
#### 20 【図5】従来方法で得られた結晶のX線ロッキングカーブ測定結果である。

【図6】従来方法で得られた結晶のカソードルミネッセンス測定結果である。

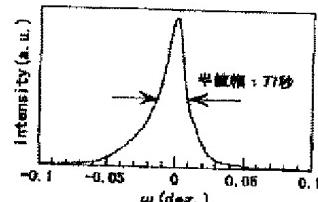
【図2】



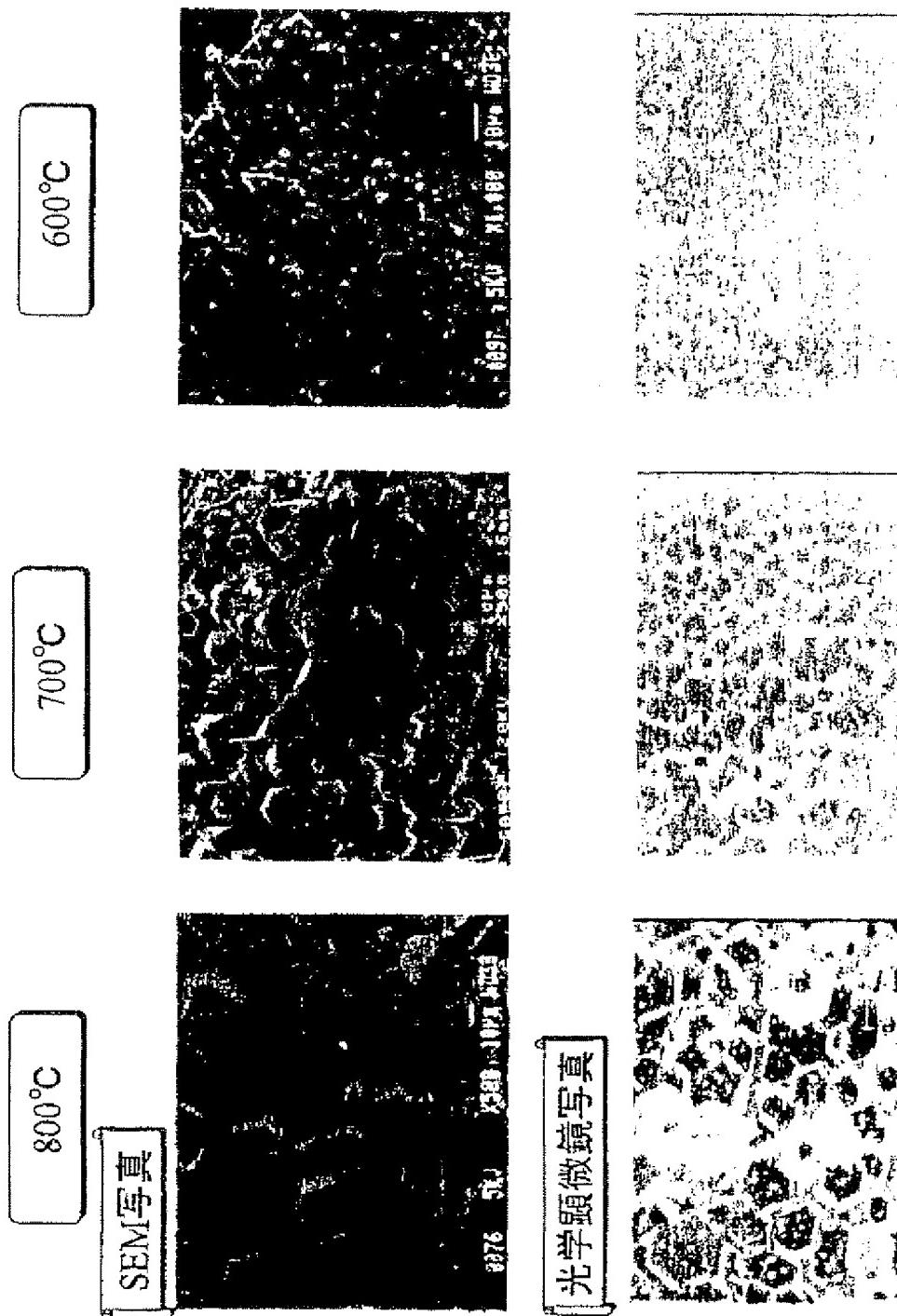
【図4】



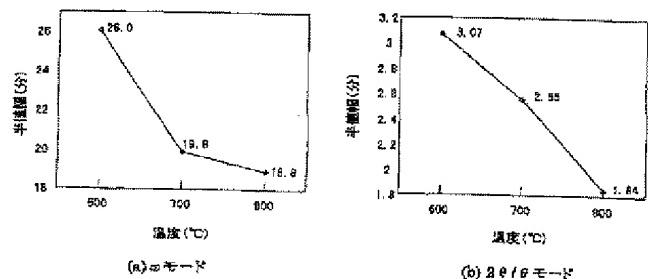
【図5】



【図1】



【図3】



【図6】

